

Silaindene - eine einfache Synthese

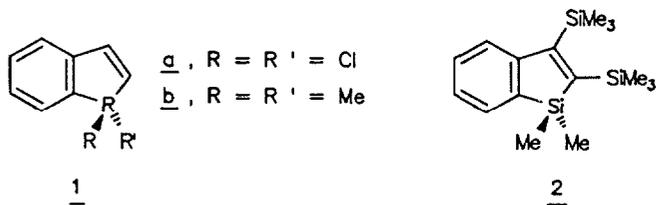
G. Märkl* und K.-P. Berr

Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg, D-8400 Regensburg, Universitätsstr. 31

Summary: Tolanes substituted in o-position by $-\text{SiHPh}_2$, polymerize intermolecular with $\text{H}_2\text{PtCl}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ as catalyst, depolymerisation at 350-380 °C/1 torr yields the silaindenes.

Allgemeine Synthesen für Silaindene 1 gibt es unseres Wissens nicht, sie wurden bislang nur im Gemisch mit anderen Produkten bei der Pyrolyse geeigneter Silanvorstufen erhalten.

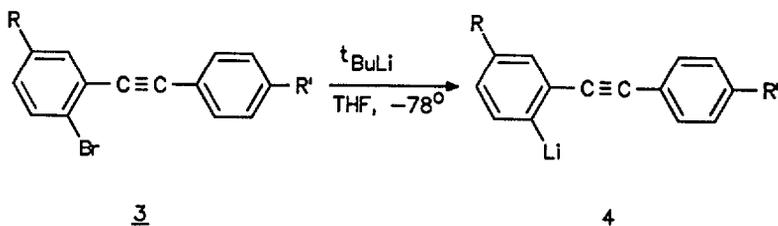
Das Silainden 1a entsteht in 17-proz. Ausbeute bei der Pyrolyse von Hexachlordisilan in Gegenwart von Cyclooctatetraen bei 550 °C [1] bzw. bei der Pyrolyse von Dichlorphenylvinylsilan bei 600 - 750 °C [2]:



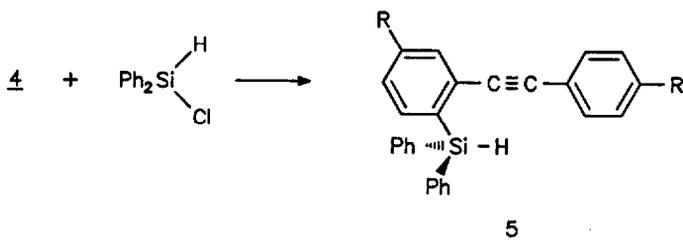
1,1-Dimethylsilainden 1b bildet sich bei der Copyrolyse von 1,2-Dimethoxy-tetramethyldisilan und COT bei 500 °C, Ausb. 8% [3] und bei der thermischen Cyclisierung von Dimethyl(o-ethynylphenyl)silan bei 800 °C (Ausb. 85%) [4]. Interessant, aber ebenfalls nicht verallgemeinerungsfähig ist die Cycloaddition von 2,3-(Bis-trimethylsilyl)-1,1-dimethylsiliren an Dehydrobenzol zu 2 [5].

Nachdem sich gezeigt hat, daß 2-Arylindole cancerostatische Wirkung besitzen [6], erschien uns eine Prüfung der 2-Arylsilaindene und dadurch bedingt eine allgemeine Synthese dieser Silaheterocyclen von Interesse.

Die hier beschriebene Synthese geht aus von den o-Brom-tolanen 3 [7], die sich durch Halogen/Metall-Austausch mit t-BuLi glatt in die Lithiotolane 4 überführen lassen (n-BuLi addiert sich partiell an die CC-Dreifachbindung der Toluene, mit MeLi findet ausschließlich Substitution statt).

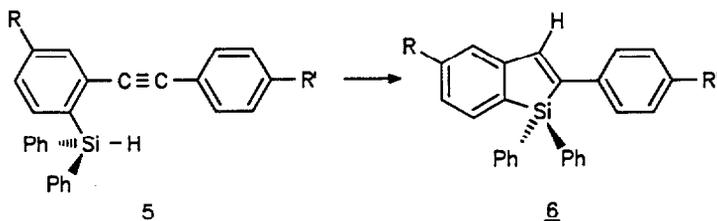


Die Umsetzung von **4** mit Chlordiphenylsilan [8] liefert in 40 - 74-proz. Ausbeute die Diphenyl-(o-tolyl)-silane **5**:



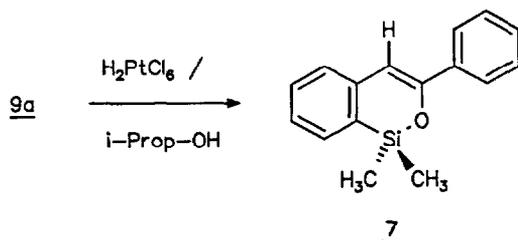
5a, R = R' = H, Schmp. 86 - 88 °C, Ausb. 62%, $^1\text{H-NMR}$, SiH : $\delta = 5.38$ ppm; $\text{IR}(\text{KBr})$, $\nu(\text{Si-H}) = 2130 \text{ cm}^{-1}$; MS (70eV), $m/z = 360$, (M^+ , 100%); 283 ($[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_5]^+$, 60%); 105 ($[\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}]^+$, 16%); **5b**, R = H, R' = OMe; Schmp. 57 - 59 °C; Ausb. 64%; $^1\text{H-NMR}$, SiH : $\delta = 5.64$ ppm, OCH_3 : $\delta = 3.58$ ppm; $\text{IR}(\text{KBr})$, $\nu(\text{Si-H}) = 2120 \text{ cm}^{-1}$; **5c**, R = OMe, R' = H; 87 - 88 °C; Ausb. 40%, $^1\text{H-NMR}$, SiH : $\delta = 5.74$ ppm, OCH_3 : $\delta = 3.94$ ppm; $\text{IR}(\text{KBr})$, $\nu(\text{Si-H}) = 2125 \text{ cm}^{-1}$; **5d**, R = R' = OMe; Schmp. 85 - 86 °C; Ausb. 52%; $^1\text{H-NMR}$, SiH : $\delta = 5.68$ ppm; OCH_3 : $\delta = 3.80, 3.87$ ppm; $\text{IR}(\text{KBr})$, $\nu(\text{Si-H}) = 2120 \text{ cm}^{-1}$; **5e**, R = H, R' = Me; Schmp. 99 - 100 °C; Ausb. 74%; $^1\text{H-NMR}$, Si-H : $\delta = 5.73$ ppm, CH_3 : $\delta = 2.33$ ppm; **5f**, 71 - 72 °C; Ausb. 62%; $^1\text{H-NMR}$, Si-H : $\delta = 5.66$ ppm.

Die Cyclisierung von **5** zu den Silaindenen **6** ist eine intramolekulare Hydrosilylierung:

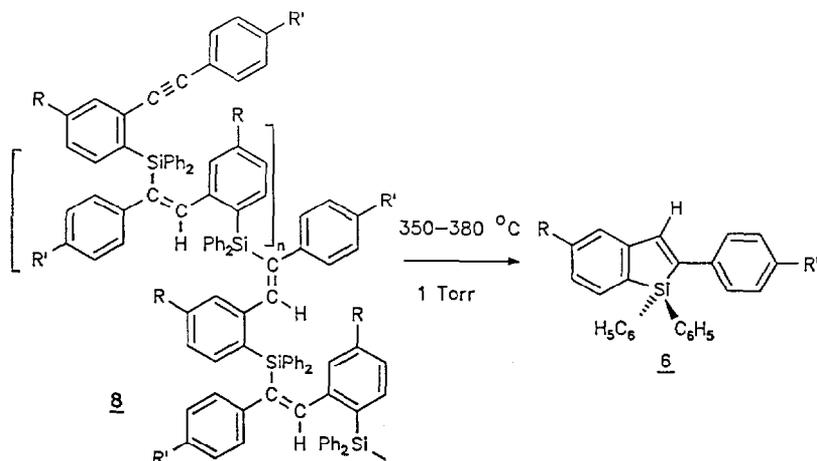


Hydrosilylierungen von Alkenen, auch cyclisierende Additionen wurden insbesondere mit H_2PtCl_6 in *i*-Propanol als Katalysator durchgeführt [9]. Über Hydrosilylierungen von Alkinen, insbesondere über die intra- und intermolekulare Bildung von Silaalkenen, liegen vergleichsweise nur wenige Untersuchungen vor [10].

Die Umsetzung von **5** in abs. CHCl_3 mit der Lösung von H_2PtCl_6 in *i*-Propanol verläuft unter heftiger Wasserstoffentwicklung. Bei der entsprechenden Umsetzung des Dimethyl-(*o*-tolyl)-silans **2a** (sh. unten) kann das Oxasilanaphthalin **7** isoliert werden, was auf die intermediäre Bildung eines Silanols schließen lässt, das sich dann an die Dreifachbindung zum 6-Ring addiert:



Bei der Reaktion von 9 in abs. CH_2Cl_2 mit der Lösung von $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in CH_2Cl_2 tritt keine Wasserstoffentwicklung auf, nach 3-4-tägigem Rühren bei Raumtemperatur erhält man nach Abziehen des Solvens beige bis graue, in allen Solventien unlösliche Pulver, die bei 200-270° erweichen. Hier handelt es sich offenbar um polymere Produkte 8 der intermolekularen Hydrosilylierung:



Beim Erhitzen dieser Polymeren auf 350-380 °C/1 Torr gelingt zumindest teilweise eine depolymerisierende Cyclisierung, die gebildeten 1,1-Diphenylsilindene 6 sublimieren ab.

Die Silindene 6 sind schwach gelbe, kristalline Verbindungen, die intensiv hellblau fluoreszieren, die Ausbeuten, bezogen auf das eingesetzte Silan 9 liegen bei 30-40%.

6a, R = R' = H; Schmp. 106 - 109 °C (aus Nitromethan), schwach gelbe Blättchen; Ausb. 30%; MS (70eV), m/z = 360 (M^+ , 47%); 283 ($[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_5]^+$, 56%); 182 ($[\text{Ph}_2\text{Si}]^+$, 17%); 105 ($[\text{PhSi}]^+$, 57%); 77 ($[\text{C}_6\text{H}_6]^+$, 100%); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), Ph-H, =CH, δ = 6.08-7.30 ppm (m).

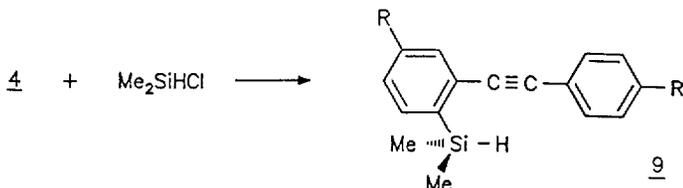
6b, R = H, R' = OMe; Schmp. 190 - 192 °C (aus CH_3NO_2); Ausb. 32%; MS, m/z = 390 (M^+ , 100%); 360 ($[\text{M}-\text{OCH}_3]$, 23%); 313 ($[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_5]^+$, 39%); $^1\text{H-NMR}$, Ph-H, =CH, δ = 6.65 - 7.82 ppm (m); OCH_3 : δ = 3.65 ppm (s).

6c, R = OMe, R' = H; Schmp. 161 - 163 °C (aus CH_3NO_2), gelbe Kristalle; Ausb. 31%; MS, m/z = 390 (M^+ , 13%); 313 ($[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_5]^+$, 5%); 105 ($[\text{PhSi}]^+$, 6%); 78 ($[\text{C}_6\text{H}_6]^+$, 100%); $^1\text{H-NMR}$, Ph-H, =CH, δ = 6.95 - 8.17 ppm (m); OCH_3 : δ = 3.93 ppm (s).

6d, R = R' = OMe; Schmp. 166 - 168 °C (aus CH₃NO₂), schwach gelbe Kristalle; Ausb. 38%; ¹H-NMR, Ph-H, = CH, δ = 6.65 - 7.91 ppm (m), OCH₃ : 3.79 ppm (s), 3.87 ppm (s).

6e, R = H, R' = Me; Schmp. 151 - 152 °C (aus CH₃NO₂), schwach gelbe Kristalle; ¹H-NMR, Ph-H, = CH, δ = 6.53 - 7.49 ppm (m); CH₃ : δ = 1.83 ppm (s).

Aus dem Lithiotolan 4 und Dimethylchlorsilan werden in 79-82-proz. Ausbeuten die o-Dimethylsilyltolane 9a-9d als farblose, hochviskose Öle erhalten:



9a, R = R' = H, Sdp. 165 °C/0.05 Torr; Ausb. 81%; ¹H-NMR, Si-H : δ = 4.65 ppm (sept., ³J(H/H) = 4.0 Hz, Si-CH₃ : δ = 0.50 ppm (d); IR (Film), ν(Si-H) = 2125 cm⁻¹; 9b, R = H, R' = OMe, Sdp. 183 - 187 °C/0.01 Torr; Ausb. 82%; ¹H-NMR, Si-H : δ = 4.45 ppm (sept., ³J(H/H) = 4.0 Hz; Si-CH₃ : δ = 0.22 ppm (d); OCH₃ : δ = 3.47 ppm (s); IR, ν(Si-H) = 2130 cm⁻¹; MS (70ev), m/z = 266 (M⁺, 70%); m/z = 251 ([M-CH₃]⁺, 100%); 9c, R = OMe, R' = H, Sdp. 185 - 190 °C/0.01 Torr, Ausb. 79%; ¹H-NMR, Si-H : δ = 4.51 ppm (sept., 1H); SiCH₃ : δ = 0.38 ppm (d); OCH₃ : 3.53 ppm (s); IR, ν(Si-H) = 2130 cm⁻¹.

Die Dimethylsilyltolane 9 unterliegen bei der H₂PtCl₆·6H₂O/CH₂Cl₂-katalysierten Hydrosilylierung ebenfalls der intermolekularen Polymerisation (analog 8), man erhält farblose Pulver, Schmp. 270-290 °C (Zers.), die sich aber bis 550 °C im Hochvakuum nicht zu den erwarteten 1,1-Dimethylsilaindenen depolymerisieren lassen.

Literatur

- [1] E.A. Cheryshev, N.G. Komalenkova, S.A. Bashkirova, A.V. Kisin, V.I. Pehelintsev, Zh. Obshch. Khim. **45** (10) 2221; C.A. **84**, (19..) 44247z;
- [2] E.A. Cheryshev, N.G. Komalenkova, L.N. Shamshin, U.S.S.R. SU 483 398; C.A. **93**, (19..) 114698 j ;
- [3] T.J. Barton, M. Juvet, Tetrahedron Lett. **45** (1975) 3893;
- [4] T.J. Barton, B.L. Groh, Organometallics **4** (1985) 575; siehe auch T.J. Barton, G.T. Burns, *ibid.* **1** (1982) 1455.
- [5] D. Seyferth, S.C. Vick, M.L. Shannon, Organometallics **3** (1984) 1897;
- [6] E.v. Angerer, Habilitationsschrift, Universität Regensburg, 1983.
- [7] Zur Darstellung der o-Bromtolane 3 siehe: K.-P. Berr, Dissertation Universität Regensburg 1990.
- [8] S. Mawaziny, J.Chem.Soc. [A] **9** (1970) 1641; R. Tacke, M. Strecker, W.S. Sheldrick, E. Heeg, B. Berndt, K.M. Knapstein, Z. Naturforsch. B, **34B** (9) (1979) 1279;
- [9] J.L. Speier, J.A. Webster, G.A. Barnes, J.Am.Chem.Soc. **79** (1957) 974; K.J. Kobrakov, T.J. Chernysheva, N.S. Nametkin, L.A. Fedorov, Docl.Akad.Nauk. SSSR **193** (1970) 1072; H. Sakurai, T. Hirose, A. Hosomi, J.Organomet.Chem. **86** (1975) 197; J. v. Swisher, H.-H. Chen, *ibid.* **69** (1974) 83; R.J. Fessenden, W.D. Kray, J.Org.Chem. **38** (1973) 87.
- [10] J.A. Shikhiev, J.A. Aslanov, S. Sh. Verdieva, Zh. Obshch.Khim. **36** (1966) 355; V.B. Pukhnarevich, L.J. Kopylova, B.A. Trofimov, M.G. Voronkov, Zh. Obshch. Khim. **45** (1975) 2638; M.G. Steinmetz, B.S. Udayakumar, J.Organomet.Chem. **378** (1979) 1.

(Received in Germany 28 November 1991)